

Partial Translation of Exhibit 8 (Japanese Patent Provisional  
Publication No. 63-20023 A2)

- (19) Japan Patent Office
- (11) Japanese patent provisional publication No. 63-20023
- (43) Date of Publication: January 27, 1998
- (54) Title: a method of removing nitrogen oxide from a waste gas
- (21) Patent Application No. 62-159908
- (22) Filing date: June 29, 1987
- (31) P3623168.1
- (32) Priority date: July 10, 1986
- (72) Inventor: BECHTHOLD, HORST and SCHULTE, WOLFGANG
- (71) Applicant: BARUTAA & CO AG
- (74) Representative: Tosho YANO and other, Patent attorneys

What is claimed is:

1. In a method of removing nitrogen oxide from a waste gas, which comprises introducing a waste gas having a nitrogen oxide into a circulating path to absorb a nitrogen oxide, treating it with an absorbing solution in which evaporated water is replaced by a corresponding new water amount, wherein ozone at an amount corresponding to a desired NO<sub>2</sub> separation degree in a gas phase is supplied into a waste gas, from which a nitrogen oxide should be removed, to oxidize a nitrogen oxide contained in a waste gas, absorbing produced NO<sub>2</sub> by adding ammonia or calcium compound or sodium compound in advance in a subsequent absorbing stage, wherein the produced absorption product is oxidized into ammonium nitrate or calcium nitrate or sodium nitrate with another oxidizing agent in a subsequent oxidizing stage, then making a solution and supplying the solution to a subsequent spray evaporating apparatus having a pelletizing device or a crystallizing device, said method of removing nitrogen oxide from a waste gas, which comprises supplying a corresponding amount of ammonia or calcium compound or sodium compound to an absorbing stage for absorbing NO<sub>2</sub>, in order to adjust a pH value to 3.0 to 7.0.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-20023

⑬ Int. Cl.

B 01 D 53/34

識別記号

130

庁内整理番号

B-8516-4D

⑭ 公開 昭和63年(1988)1月27日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全2頁)

⑮ 発明の名称 廃ガスから窒素酸化物を除去する方法

⑯ 特 願 昭62-159908

⑰ 出 願 昭62(1987)6月29日

優先権主張 ⑱ 1986年7月10日 ⑲ 西ドイツ(DE) ⑳ P3623168.1

㉑ 発 明 者 ホルスト・ベヒトール ドイツ連邦共和国エルフトシュタット・フリースハイム・  
ト キーフエルンヴェーク 10

㉒ 発 明 者 ヴォルフガング・シュルテ ドイツ連邦共和国モンハイム・デュレル・ヴェーク 16

㉓ 出 願 人 ヴァルター・ウント・ ドイツ連邦共和国ケルン80・ヴァルターシュトラッセ 51  
コンパニー・アクチエ  
ンゲゼルシャフト

㉔ 代 理 人 弁理士 矢野 敏雄 外1名

## 明 細 書

### 1 発明の名称

廃ガスから窒素酸化物を除去する方法

### 2 特許請求の範囲

1. 窒素酸化物を有する廃ガスを、窒素酸化物を吸収するため、循環路で導かれ、蒸発した水が相応する新しい水量によつて置換される吸収液で処理し、その際窒素酸化物を除去すべき廃ガスに、廃ガス中に含有されている窒素酸化物を酸化するため、ガス相中で、所望のNO<sub>2</sub>分離度に一致する量のオゾンを送入し、生成したNO<sub>2</sub>を後接された吸収段中であらかじめアンモニアないしはカルシウム化合物またはナトリウム化合物を添加して吸収させ、その際生成した吸収生成物を後接された酸化段中で別の酸化剤で硝酸アンモニウムないしは硝酸カルシウムまたは硝酸ナトリウムに酸化し、次いで溶液として、後接されたベント化装置または晶出装置を有する噴霧蒸発器に供給する、廃ガスから窒素酸化物を除去す

る方法において、NO<sub>2</sub>を吸収するための吸収段に、3.0~7.0のpH値を調節するために、相応する量のアンモニアないしはカルシウム化合物またはナトリウム化合物を供給することを特徴とする、酸化窒素を廃ガスから除去する方法。

### 3 発明の詳細な説明

#### 産業上の利用分野

本発明は、廃ガスから窒素酸化物を除去する方法、詳言すれば特許請求の範囲の前段部に記載されたような、窒素酸化物を有する廃ガスを、窒素酸化物を吸収するため、循環路で導かれ、蒸発した水が相応する新しい水量によつて置換される吸収液で処理し、その際窒素酸化物を除去すべき廃ガスに、廃ガス中に含有されている窒素酸化物を酸化するため、ガス相中で、所望のNO<sub>2</sub>分離度に一致する量のオゾンを送入し、生成したNO<sub>2</sub>を後接された吸収段中であらかじめアンモニアないしはカルシウム化合物またはナトリウム化合物を添加して吸収させ、その際

生成した吸収生成物を後接された酸化段中で別の酸化剤で硝酸アンモニウムないしは硝酸カルシウムまたは硝酸ナトリウムに酸化し、次いで溶液として、後接されたベレット化装置または晶出装置を有する噴霧蒸発器に供給する、廃ガスから窒素酸化物を除去する方法に関する。

#### 従来の技術

西ドイツ国特許出願公開第3233316号明細書による方法を用いると、窒素酸化物をオゾンを用いて $\text{NO}_2$ に酸化しこれをpH値5~10でアンモニアアルカリ性溶液に吸収することができた。この方法では、必然的に一定割合の硝酸アンモニウムが生じ、この硝酸アンモニウムは特定のpH値で熱分解する傾向があるため方法の実施に一定の危険を包含している。これに加えて、不利な硝酸アンモニウムの生成は後酸化において付加的費用を惹起する。

#### 発明が解決しようとする問題点

本発明の課題は、窒素酸化物のみを分離し、同時に硝酸塩を製造することである。

要ではない。従つて、本発明はなお後続の酸化を断念しようという利点を有する。

ガス相中に添加された $\text{O}_3$ は $\text{NO}_x$ の $\text{NO}_2$ への酸化を生起し、この $\text{NO}_2$ は簡単な手段を用いて比較的低い温度でアンモニアないしはカルシウム化合物またはナトリウム化合物の添加後に吸収段中で洗浄除去される。どんな反応が進行するかは西ドイツ国特許出願P3233316.1-43に記載されている。

吸収段中での目的とする $\text{NO}_x$ の除去のために、pH値は好ましくは3.5~5.5の間に調節されるので、オゾンでの酸化により $\text{NO}$ から生成した $\text{NO}_2$ は所望の調節可能なパーセンテージまで洗浄除去される。従つて、本発明による吸収段の洗浄液は、アンモニウムの添加の際に僅かに硝酸アンモニウムおよび取るに足らぬ量の亜硝酸アンモニウムを含有するにすぎない。その他の記載されていないパラメーターは、上記の西ドイツ国特許出願P3233316.1-43に記載された数値に一致する。

#### 問題点を解決するための手段

この課題は、本発明によれば $\text{NO}_2$ を吸収するための吸収段に、3.0~7.0、好ましくは3.5~5.5のpH値を調節するために、相応する量のアンモニアないしはカルシウム化合物またはナトリウム化合物を供給することによつて解決される。

驚くべきことに、オゾンによる酸化の際に生成した $\text{NO}_2$ は公知の範囲よりもはるかに低いpH値でも吸収され、次いでアンモニア等と反応して直接硝酸アンモニウム等を生成することが判明した。

本発明による方法、つまりpH値3.5~5.5での作業法における洗浄液中に、5 mg/lよりも少ない亜硝酸塩濃度、つまり完全に危険のない濃度が確認された。

それにより、本発明によれば亜硝酸塩生成は実際に全く妨げになることはない。たまたま生成した亜硝酸塩、たとえば亜硝酸アンモニウムはもう1つの酸化段にかけることができる。これは、低い亜硝酸塩濃度の場合には無条件に必